

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-304868

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月21日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月21日

Technical

(54)【発明の名称】

ポリイミド

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 73/10 NTF

【請求項の数】

1

【出願形態】

FD

【全页数】

17

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-119610

(22)【出願日】

平成6年(1994)5月9日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 304868

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 21 day

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 21 day

(54) [Title of Invention]

POLYIMIDE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 73/10 NTF

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

17

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 119610

(22) [Application Date]

1994 (1994) May 9 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

JP1995304868A

1995-11-21

000157603

【氏名又は名称】

丸善石油化学株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(71)【出願人】

【識別番号】

591030499

【氏名又は名称】

大阪市

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

松本 利彦

【住所又は居所】

神奈川県厚木市田村町4-13

(72)【発明者】

【氏名】

黒崎 壽一

【住所又は居所】

東京都国分寺市富士本町1-26-12

(72)【発明者】

【氏名】

大野 敏信

【住所又は居所】

大阪府東大阪市加納476-2-6-1408

(72)【発明者】

【氏名】

西口 郁三

【住所又は居所】

大阪府枚方市楠葉丘2-7-2

Agents

(74)【代理人】

000157603

[Name]

MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Hatchobori 2-25-10

(71) [Applicant]

[Identification Number]

591,030,499

[Name]

OSAKA CITY

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakanoshima 1 - 3 - 20

(72) [Inventor]

[Name]

Matsumoto Toshihiko

[Address]

Kanagawa Prefecture Atsugi City Tamura town 4 - 13

(72) [Inventor]

[Name]

Kurosaki Juichi

[Address]

Tokyo Prefecture Kokubunji City Fuji Honmachi 1 - 26 - 12

(72) [Inventor]

[Name]

Ono Toshinobu

[Address]

Osaka Prefecture Higashi Osaka City Kano 476 - 2 - 6 - 1408

(72) [Inventor]

[Name]

Nishiguchi Kaoru three

[Address]

Osaka Prefecture Hirakata City Kusunoki lobe hill 2 - 7 - 2

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

加藤 孝

Kato Takashi

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【構成】

[Constitution]

ビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物の一種の立体異性体のみを実質的に用いて得られるポリイミド。

Using only configurational isomer of one kind of bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride substantially, polyimide. which is acquired

【効果】

[Effect(s)]

繰返し単位の立体構造が統一され、耐熱性が著しく向上されたポリイミドを得ることができる。

three-dimensional structure of repeat unit is standardized, polyimide where heat resistance improves considerably can be acquired.

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

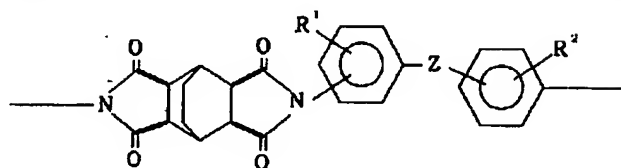
[Claim 1]

一般式[1]

General Formula [1]

【化 1】

[Chemical Formula 1]



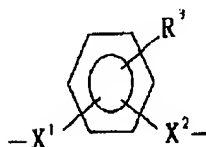
[1]

{式中、R¹ および R² は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、Zは1炭素数1~4の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数2~4の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数1~4の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数2~4の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-または単結合、2下記一般式[2]}

{In Formula, as for R¹ and R² with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or halogenated methyl group, as for Z straight chain of 1 carbon number 1~4 or straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -CONH- or single bond, 2 below-mentioned General Formula of branch [2]}

【化 2】

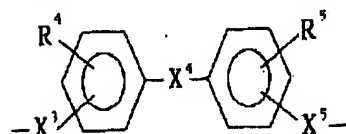
[Chemical Formula 2]



[2]

(式中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、 X^1 および X^2 は炭素数 1~4 の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数 1~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または単結合を示す。) で表される二価の基または 3 下記一般式[3]

【化 3】

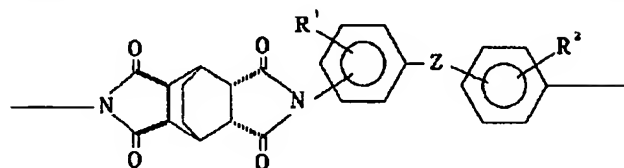


[3]

(式中、 R^4 および R^5 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、 X^3 、 X^4 および X^5 は炭素数 1~4 の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数 1~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または単結合を示す。) で表される二価の基を示す。

} で表される繰返し単位 A、または一般式[4]

【化 4】



[4]

(式中、 R^1 、 R^2 および Z は前記と同じ意味をもつ。) で表される繰返し単位 B を有し、かつ、プレポリマーであるポリアミク酸の相対固有粘度が 0.01~2.0 であるポリイミド。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

bivalent group which is displayed with (In Formula, as for R^3 with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or halogenated methyl group, as for the X^1 and X^2 straight chain of carbon number 1~4 or straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ or single bond of branch are shown.) or 3 below-mentioned General Formula [3]

[Chemical Formula 3]

bivalent group which is displayed with (In Formula, as for R^4 and R^5 with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or the halogenated methyl group, as for X^3 、 X^4 and X^5 straight chain of carbon number 1~4 or the straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ or single bond of branch are shown.) is shown.

} With repeat unit A, or General Formula which is displayed [4]

[Chemical Formula 4]

It possesses repeat unit B which is displayed with (In Formula, R^1 、 R^2 and Z have same meaning as description above.), at sametime, relative inherent viscosity of polyamic acid which is a prepolymer 0.01 - 2.0 the polyimide. which is

[Description of the Invention]

【0001】

[Field of Industrial Application]

本発明は、耐熱性の優れたポリイミドに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは、従来より耐熱性に優れた樹脂としてよく知られており、近年、エレクトロニクス分野において、層間絶縁膜や液晶の配向膜等に使われるようになってきた。

このような用途においてはアミック酸またはポリイミドをワニスの状態で使用するが、芳香族系テトラカルボン酸二無水物を用いるポリイミドは一般に溶剤に溶解しにくく、汎用溶剤に可溶のポリイミドが研究されてきた。

【0003】

従来の可溶性のポリイミドの中で、脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いるものとしては、例えば特開昭 53-77299 号公報にビスクロ[2.2.2]オクテンテトラカルボン酸二無水物を用いるポリイミドが開示されたが、高温では逆 Diels-Alder 反応によるポリマー主鎖の開裂が起こるため耐熱性が低いと言う欠点があった。

そこで、このポリイミドの耐熱性を改良するために、特開昭 63-57557 号公報、特開昭 63-57589 号公報ではビスクロ[2.2.1]ヘプタンテトラカルボン酸二無水物が提供され、これをポリイミドの原料とすることが提案されている。

しかしながら、これら 2 件の公報の脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造には、高価なパラジウム触媒を大量に使用しなければならず工業化は困難であり、また、それを用いたポリイミドの耐熱性もまだ十分とはいえなかった。

【0004】

一方、Zhubanov B.A.らはビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸無水物を合成し (Izv.Akad.Nauk Kaz.Khim.1979,(5), 68-71)、ポリイミドとしている (Vysokomol Soedin.,Ser.B 1981,23,835-839)。

このビスクロ[2.2.2]オクタン骨格を有する化合物は架橋部分が飽和されており、高温でもビスクロ[2.2.2]オクテン類のような逆 Diels-Alder 反応を起こさないで、該化合物から誘導されたポリイミドは耐熱性の向上が期待されたが、報告された 10%重量減少温度は 663~683K(390~410 deg C)であり、まだ不十分であった。

this invention regards polyimide where heat resistance is superior.

【0002】

[Prior Art]

polyimide had made resin which is superior from until recently in heat resistance, well being known reached point where it is used for the interlayer insulating film and alignment film etc of liquid crystal recently, in electronics field.

amic acid or polyimide is used with state of varnish regarding this kind of application, but it was difficult to melt polyimide which uses aromatic type tetracarboxylic acid dianhydride in solvent generally, polyimide of soluble was researched in general-purpose solvent.

【0003】

In polyimide of conventional soluble, polyimide which uses bicyclo [2.2 . 2] octene tetracarboxylic acid dianhydride for for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 77299 disclosure as uses alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride, was disclosed, but because with high temperature cision of polymer main chain happens with opposite Diels-Alder reaction , there was a deficiency that heat resistance it is low.

Then, in order to improve heat resistance of this polyimide, with Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 57557 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 57589 disclosure the bicyclo [2.2 . 1] heptane tetracarboxylic acid dianhydride is offered, this is designated as starting material of the polyimide, is proposed .

But, expensive palladium catalyst must be used for large scale in production of alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride of disclosure of these 2 cases, as for industrialization being difficult, in addition, still fully you could not call either heat resistance of the polyimide which uses that.

【0004】

On one hand, Zhubanov B.A. and others synthesizes bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid anhydrous ones and (Izv.Akad.Nauk Kaz.Khim.1979, (5), 68 - 71), has made polyimide, (Vysokomol Soedin., Ser.B 1981,23,835-839).

As for compound which possesses this bicyclo [2.2 . 2] octane skeleton crosslinked portion to be done saturated, because opposite Diels-Alder reaction like bicyclo [2.2 . 2] octene even with high temperature is not caused, polyimide which was induced from said compound was expected improvement of heat resistance, but 10% weight reduction temperature which is reported with 663 - 683 K (390 - 410 deg C), was insufficient still

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のような従来技術の状況に鑑み、より耐熱性の優れたビシクロ[2.2.2]オクタン骨格を有するポリイミドを提供することにある。

【0006】

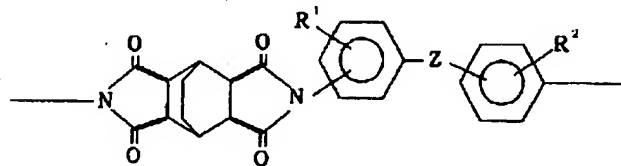
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ビシクロ[2.2.2]オクタン骨格を有するポリイミドの耐熱性は、原料とするビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物の立体構造の差異に大きく影響され、繰返し単位の立体構造を統一すれば、耐熱性を著しく向上させ得ることを見出して本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明の要旨は、一般式[1]

【化 5】



【1】

{式中、R¹ および R² は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、Zは1炭素数1~4の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数2~4の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数1~4の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数2~4の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-CONH-または単結合、2下記一般式[2]}

【化 6】

insufficient still.

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention]

As description above you consider objective of this invention, to condition of Prior Art, from it is to offer polyimide which possesses bicyclo [2.2 . 2] octane skeleton where heat resistance is superior.

【0006】

[Means to Solve the Problems]

If as for these inventors, in order that above-mentioned objective is achieved, result of diligent investigation, as for heat resistance of polyimide which possesses bicyclo [2.2 . 2] octane skeleton, it has an influence on difference of the three-dimensional structure of bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is made starting material largely and standardizes three-dimensional structure of repeat unit, it can improve considerably discovering heat resistance, this invention was completed.

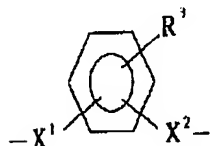
【0007】

As for gist of namely, this invention, General Formula [1]

[Chemical Formula 5]

{In Formula, as for R¹ and R² with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or halogenated methyl group, as for Z straight chain of 1 carbon number 1~4 or straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -CONH- or single bond, 2 below-mentioned General Formula of branch [2]}

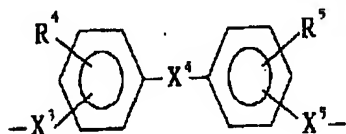
[Chemical Formula 6]



[2]

(式中、R³ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、X¹ および X² は炭素数 1~4 の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数 1~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-または単結合を示す。)で表される二価の基または 3 下記一般式[3]

【化 7】

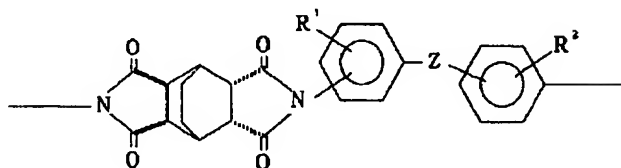


[3]

(式中、R⁴ および R⁵ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロゲン化メチル基であり、X³、X⁴ および X⁵ は炭素数 1~4 の直鎖または分枝のアルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のアルキリデン基、炭素数 1~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキレン基、炭素数 2~4 の直鎖または分枝のハロゲン化アルキリデン基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-または単結合を示す。)で表される二価の基を示す。

}で表される繰返し単位 A、または一般式[4]

【化 8】



[4]

(式中、R¹、R² および Z は前記と同じ意味をもつ。)で表される繰返し単位 B を有し、かつ、プレポリマーであるポリアミック酸の相対固有粘度

bivalent group which is displayed with (In Formula, as for R³ with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or halogenated methyl group, as for the X¹ and X² straight chain of carbon number 1~4 or straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, -CO-, -O-, -S-, -SO₂- or single bond of branch are shown.) or 3 below-mentioned General Formula [3]

[Chemical Formula 7]

bivalent group which is displayed with (In Formula, as for R⁴ and R⁵ with hydrogen atom, halogen atom, methyl group or the halogenated methyl group, as for X³, X⁴ and X⁵ straight chain of carbon number 1~4 or the straight chain of alkylene group, carbon number 2~4 of branch or straight chain of alkylidene group, carbon number 1~4 of branch or straight chain of halogenated alkylene group, carbon number 2~4 of branch or halogenation alkylidene group, -CO-, -O-, -S-, -SO₂- or single bond of branch are shown.) is shown.

} With repeat unit A, or General Formula which is displayed [4]

[Chemical Formula 8]

It possesses repeat unit B which is displayed with (In Formula, R¹, R² and Z have same meaning as description above.), at sametime, relative inherent viscosity of polyamic

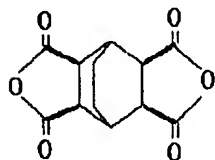
が 0.01~2.0 であるポリイミドにある。

【0008】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のポリイミドは、下記一般式[5]

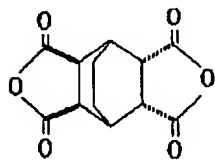
【化 9】



[5]

または一般式[6]

【化 10】



[6]

で表されるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物から実質的になる酸二無水物とジアミン類との反応により製造される。

【0009】

酸二無水物[5]と[6]は 1 つの酸無水物部分の立体配置が互いに異なる立体異性体であり、それらは例えば下記のような反応式により製造される。

【0010】

【化 11】

acid which is a prepolymer 0.01 - 2.0 is a polyimide which is.

[0008]

Below this invention is explained in detail.

As for polyimide of this invention, below-mentioned General Formula [5]

[Chemical Formula 9]

Or General Formula [6]

[Chemical Formula 10]

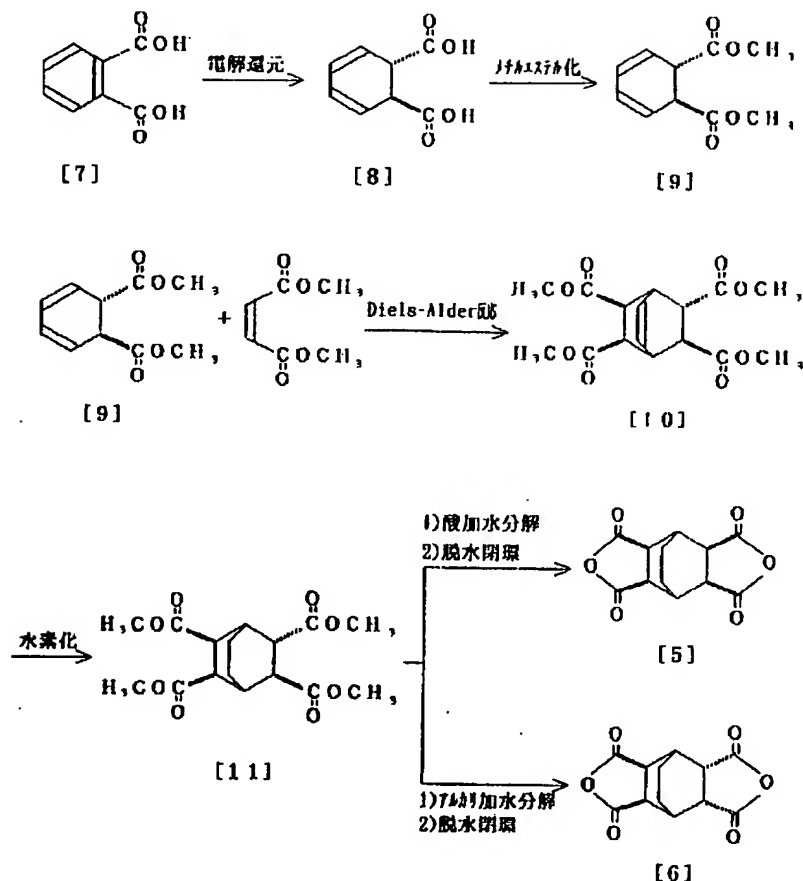
It is produced so by reaction with acid dianhydride and diamines which become from bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is displayed substantially.

[0009]

acid dianhydride [5] with as for [6] with configurational isomer where steric configuration of the acid anhydride portion of one differs mutually, those are produced as in for example description below by reaction scheme .

[0010]

[Chemical Formula 11]



【0011】

すなわち、フタル酸[7]の電解還元により 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸[8]を得、これをメチルエステル[9]とした後、マレイン酸ジメチルと Diels-Alder 反応を行い、1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチル[10]とし、常法により水素化して 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチル[11]を得る。

この飽和テトラカルボン酸テトラメチルを加水分解後脱水閉環すると、酸二無水物[5]または[6]が得られる。

酸二無水物[5]および[6]の生成は加水分解に用いる触媒により制御され、酸二無水物[5]を得るには酸を用い、酸二無水物[6]を得るにはアルカリを用いる。

脱水閉環の方法としては、特に限定されないが、例えば無水酢酸等の脱水剤の存在下で加熱する方法があげられる。

溶媒としては例えばデカリン、ベンゼン、トルエ

【0011】

3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2- dicarboxylic acid you obtain [8] with electrolytic reduction of namely, phthalic acid [7], this methyl ester [9] with after doing, you do dimethyl maleate and Diels-Alder reaction, 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl [10] with do, hydrogenation doing with conventional method , you obtain 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl [11].

When this saturated tetracarboxylic acid tetramethyl is done water-eliminating ring closing after hydrolysis, acid dianhydride [5] or the[6] is acquired.

acid dianhydride [5] and for formation of [6] to be controlled by catalyst which is used for hydrolysis, to obtain acid dianhydride [5] to obtain the acid dianhydride [6] making use of acid, alkali is used.

As method of water-eliminating ring closing, especially it is not limited. You can list method of heating under existing of for example acetic anhydride or other drying agent.

You can list for example decalin、 benzene、 toluene、

ン、キシレン、ジエチルベンゼン、tert-アミルベンゼン等が挙げられる。

また、反応温度は一般に 80~300 deg C、好ましくは 100~250 deg C である。

【0012】

上記のような酸二無水物[5]または[6]と重合させるジアミン化合物は、一般式[12]

【0013】

【0012】

(式中、R¹、R² および Z は前記と同じ意味を持つ。)で表される芳香族ジアミン化合物が挙げられる。

【0014】

具体的には Z が 1 の場合、例えば 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、2,2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンズアニリド、2,2-ビス(m-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(m-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンおよび 3,3'-ジメチルベンジジン等が挙げられる。

【0015】

また、Z が 2 一般式[2]で表される二価の基の場合、例えば 1,4"-ジアミノテルフェニル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンおよび 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。

【0016】

さらに Z が 3 一般式[3]で表される二価の基の場合、例えばビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンおよび 4,4'-ジ(p-アミノフェノキシ)ビフェニル等が挙げられる。

【0017】

これらのジアミンは、それぞれ単独で用いてもよ

xylene, diethyl benzene, t- amyl benzene etc as solvent.

In addition, reaction temperature is 80 - 300 deg C, preferably 100~250 deg C generally.

【0012】

As description above acid dianhydride [5] or [6] with as for diamine compound which is isopolymerized, General Formula [12]

【0013】

【0012】

You can list aromatic diamine compound which is displayed with (In Formula, R¹、R² and Z have same meaning as description above.).

【0014】

When Z 1 is concrete, XQPP Q' -XQPP R' -XQPP S' -XQPP T' -XQPP U' -XQPP V' -diamino benzanilide, 2, 2- bis (p- amino phenyl) propane, 2, 2- bis (p- amino phenyl) XQPP Y' -XQPP Q' -XQPP Q' -XQPP R' -XQPP S' -XQPP T' -diamino benzanilide, 2, 2- bis (m- amino phenyl) propane, 2, 2- bis (m- amino phenyl) hexafluoropropane and you can list 3 and 3' -dimethyl benzidine etc. for example 4,4diamino diphenylmethane, 4,4diamino diphenylether, 4,4diamino diphenylsulfone, 4,4diamino diphenylsulfide, 4,4diamino benzophenone, 4,4hexafluoropropane, 3,3diamino diphenylmethane, 3,3diamino diphenylether, 3,3diamino diphenylsulfone, 3,3diamino diphenylsulfide, 3,3diamino benzophenone, 3,3

【0015】

In addition, Z being 2 General Formula [2], when it is a bivalent group which is displayed, for example 1,4"-diamino terphenyl, 1, 4- bis (4- aminophenoxy) benzene, 1, 3- bis (3- aminophenoxy) benzene and 1 and 3 -bis you can list (4- aminophenoxy) benzene etc.

【0016】

Furthermore Z being 3 General Formula [3], when it is a bivalent group which is displayed, for example bis [4 - (4- aminophenoxy) phenyl] methane, 2, 2- bis [4 - (4- aminophenoxy) phenyl] propane, 2, 2- bis [4 - (4- aminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane, bis [4 - (4- aminophenoxy) phenyl] sulfone, bis [4 - (3- aminophenoxy) phenyl] sulfone and 4, 4'- di you can list (p- aminophenoxy) biphenyl etc.

【0017】

It is possible to use these diamine, respectively with alone it

いし、2 種以上の混合物として用いてもよい。

【0018】

上記のようなビスクロ[2.2.2]オクタン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの重合方法は特に制限されないが好ましい方法としては、高温でのみ重合させる一段重合、または低温で先ずアミック酸を合成し、その後高温でイミド化する二段重合で行なうことができるが、高分子量のポリイミドを得るためには、好ましくは二段重合で行なわれる。

一段重合による場合は、重合条件としては 100~350 deg C、好ましくは 150~300 deg C の温度で 0.5~20 時間、好ましくは 1~15 時間であり、二段重合の場合は、アミック酸合成を 0~100 deg C、好ましくは 0~70 deg C の温度で 0.5~100 時間、好ましくは 1~100 時間で行ない、その後イミド化を 100~350 deg C、好ましくは 100~300 deg C の温度で 0.5~20 時間、好ましくは 1~10 時間で行なう。

【0019】

また、重合には溶媒として非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒が用いられる。

非プロトン性極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシドが挙げられ、フェノール系溶媒としてはフェノール、ハロゲン化フェノール、クレゾールなどが挙げられ、これらの溶媒を単独または混合して使用する。

【0020】

上記のようにして、ビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物の一種の立体異性体のみを実質的に用いて得られた本発明のポリイミドは、繰返し単位の立体構造が統一され、従来の立体異性体を意識することなくビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を用いたポリイミド(Vysokomol Soedin., Ser.B 1981,23,835-839)より、耐熱性においては格段に優れている。

すなわち、本発明のポリイミドの原料となるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物[5]および[6]は立体異性体の関係にあり、1 つの酸無水物部分の立体配置が互いに異なるのみであるが、融点において[5]は 389.3 deg C(昇華)であるのに対し、[6]は 230.9 deg Cで、明確に区別し得る化合物である。

is possible to use and, as blend of 2 kinds or more.

【0018】

As description above as for polymerization method of tetracarboxylic acid dianhydride and diamine which possess bicyclo [2.2 . 2] octane skeleton especially it is not restricted with only high temperature it synthesizes amic acid first with one step polymerization or low temperature which is polymerized but as preferred method, after that with high temperature it does with two-stage polymerization which imidization is done, it is possible , but in order to obtain polyimide of the high molecular weight, It is done with preferably two-stage polymerization.

With one step polymerization when, as polymerization condition with temperature of 100- 350 deg C、preferably 150~300 deg C with 0.5 - 20 hour、preferably 1~1 5 hours , in case of two-stage polymerization, it synthesizes amic acid with temperature of 0 - 100 deg C、preferably 0~70 deg C with 0.5 - 100 hour、preferably 1~10 0 hour, after that with temperature of 100 - 350 deg C、preferably 100~300 deg C does imidoconversion with 0.5 - 20 hour、preferably 1~10 hours.

【0019】

In addition, as solvent aprotic polar solvent, it can use to the polymerization phenol type solvent.

As aprotic polar solvent, you can list N- methyl -2- pyrrolidone、N, N- dimethylacetamide、N, N- dimethylformamide、1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone、dimethyl sulfoxide, you can list the phenol、halogenated phenol、cresol etc as phenol type solvent, alone or mix these solvent and use.

【0020】

As description above, using only configurational isomer of one kind of bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride substantially, as for polyimide of this invention which it acquires, three-dimensional structure of repeat unit is standardized, is superior markedly polyimide which uses bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride without being conscious of the conventional configurational isomer (Vysokomol Soedin., Ser.B 1981,23,835-839) from, regarding heat resistance.

bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which becomes starting material of polyimide of namely, this invention [5] and as for [6] there is a relationship of configurational isomer, steric configuration of acid anhydride portion of one is only differs mutually, as for [5] as for [6] with 230.9 deg C, it is a compound which it can distinguish clearly vis-a-vis being 389.3 deg C (sublimation), but in melting point

一方、従来知られていたビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物の融点は、上記文献によれば 581K(308 deg C)である。

酸二無水物[5]および[6]の融点はいずれもこの従来の酸二無水物の融点に一致せず、従来の酸二無水物に比較して酸二無水物[5]は 81.3 deg C 高く、酸二無水物[6]は 79.1 deg C 低い。

このように従来の酸二無水物とはそれぞれ明確に融点の異なる、酸二無水物[5]または[6]を、別個にジアミン類と重合させて得られるポリイミドは、上記文献により従来知られている酸二無水物を用いたポリイミドより、格段に優れた耐熱性を有している。

【0021】

上記のようにして、ビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物の一種の立体異性体のみを実質的に用いて得られた本発明のポリイミドは、耐熱性に優れているので、広範囲の用途があるが、ほとんどが汎用溶剤への溶解度も高いので、特にエレクトロニクス分野における、半導体の層間絶縁膜や液晶の配向膜等の用途に好適である。

【0022】

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、個々の実施例において特に言及はしていないが、化合物が対掌体を有する場合には、対掌体も含むものとする。

【0023】

参考例 1(1rC7-ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルの製造)

1l の電解反応槽に素焼き円筒隔膜(内径 4.5cm × 外径 5.0cm × 高さ 15cm)を置いてこの内部を陽極室とし、陰極として厚さ 0.1cm の鉛板(7cm × 13cm)を、陽極として厚さ 0.1cm の鉛板(4cm × 12.5cm)を取り付け、陰極室に 1,4-ジオキサン 300ml および 5%硫酸 300ml の混合溶媒を注ぎ、陽極室に 5%硫酸 200ml を注入した。

but in melting point.

melting point of bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which on one hand, is informed until recently if by above-mentioned literature is 581 K (308 deg C).

acid dianhydride [5] or melting point of [6] none agrees to melting point of this conventional acid dianhydride, acid dianhydride [5] 81.3 deg C is high by comparison with conventional acid dianhydride, acid dianhydride [6] 79.1 deg C is low.

This way each one melting point it differs from conventional acid dianhydride clearly, the acid dianhydride [5] or polymerizing [6], with diamines separately, polyimide which is acquired from polyimide which uses acid dianhydride which is informed until recently by above-mentioned literature , has had the heat resistance which is superior markedly.

【0021】

As description above, using only configurational isomer of one kind of bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride substantially, because polyimide of this invention which it acquires is superior in heat resistance, there is a application of broad range, but because majority solubility to general-purpose solvent is high, in especially electronics field, it is ideal in interlayer insulating film of semiconductor and the alignment film or other application of liquid crystal.

【0022】

[Working Example(s)]

this invention is explained in detail with Working Example below, but range of this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, especially reference has not done in individual Working Example. When compound has enantiomer, it does also enantiomer includes.

【0023】

Reference Example 1 (Production of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl)

Putting biscuit firing coming cylindrical pipe separator (internal diameter 4.5 cm X outer diameter 5.0 cm X height 15 cm) on electrolysis reaction tank of 1 l , it designated this internal as anode chamber, it installed lead sheet (4 cm X 12.5 cm) of the thickness 0.1 cm with lead sheet (7 cm X 13 cm) of thickness 0.1 cm, as anode as cathode, 1 and 4 -dioxane 300 ml and poured mixed solvent of 5% sulfuric acid 300 ml in cathode chamber, filled 5% sulfuric acid 200 ml to anode chamber.

【0024】

さらに陰極室にフタル酸 40g(0.241mol)を加え、陰極液を攪拌しながら 70 deg C、8A で 2 時間、定電流電解還元を行った。

陰極液を 150ml まで減圧濃縮した後冷却し、3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸を白色固体として析出させた。

収量は 39.0g(0.232mol)で収率は 96.3%であった。

生成物の融点は 194 deg C であった。

IR スペクトルを図 1 に、¹H-NMR スペクトル(d₆-DMSO 中、以下同様)を図 2 に示す。

【0025】

上記と全く同様に操作して得られた 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸 50.0g(0.298mol)をメタノール 400ml と濃硫酸 8ml 中で 18 時間還流した。

その後メタノールを濃縮し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液中で中和後エーテル抽出を行なった。

無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒を留去して、3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸ジメチルを無色透明の液体として得た。

収量は 51.1g(0.261mol)で収率は 88%であった。

IR スペクトルを図 3 に、¹H-NMR スペクトルを図 4 に示す。

【0026】

上記と全く同様に操作して得られた 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸ジメチル 98.0g(0.500mol)に 72.0g(0.500mol)のマレイン酸ジメチルを加え、窒素雰囲気下、190 deg C、9 時間加熱攪拌した後、減圧蒸留し、1,7-ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルを無色透明な粘性液体として得た。

収量は 118.3g(0.348mol)、収率は 69.5%であり、生成物の沸点は 159~160 deg C/0.5mmHg であった。

IR スペクトルを図 5 に、¹H-NMR スペクトルを図 6 に示す。

【0027】

【0024】

Furthermore while agitating cathode liquid in cathode chamber including phthalic acid 40g (0.241 mol), it did 2 hours, constant current electrolytic reduction with 70 deg C, 8A.

vacuum concentration after doing, it cooled cathode liquid to 150 ml, it precipitated 3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2-dicarboxylic acid as white solid.

As for yield as for yield it was 96.3% with 39.0 g (0.232 mol).

melting point of product was 194 deg C.

IR spectrum in Figure 1, ¹H-nmr spectrum (In d₆-DMSO, following similarity) is shown in Figure 2.

【0025】

Operating completely, in same way as description above 3 and 5-cyclohexadiene-trans-1, 2-dicarboxylic acid 50.0g where it acquires 18 -hour reflux it did (0.298 mol) in methanol 400 ml and the concentrated sulfuric acid 8 ml.

After that methanol was concentrated, after neutralizing ether extraction was done with saturated aqueous sodium bicarbonate solution.

dehydration it did with anhydrous magnesium sulfate, removed solvent, it acquired 3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2-dicarboxylic acid dimethyl as liquid of colorless and transparent.

As for yield as for yield it was 88% with 51.1 g (0.261 mol).

IR spectrum in Figure 3, ¹H-nmr spectrum is shown in Figure 4.

【0026】

Operating completely, in same way as description above 3 and 5-cyclohexadiene-trans-1, 2-dicarboxylic acid dimethyl 98.0g where it acquires after under nitrogen atmosphere, 190 deg C, 9 hours heat and stir making the (0.500 mol) including dimethyl maleate of 72.0 g (0.500 mol), vacuum distillation it did, it acquired 1,7-bicyclo [2.2.2] octo-7-en-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl as colorless, transparent viscosity liquid.

As for yield 118.3 g (0.348 mol), as for yield with 69.5%, as for boiling point of product they were 159 - 160 deg C/0.5 mmHg.

IR spectrum in Figure 5, ¹H-nmr spectrum is shown in Figure 6.

【0027】

参考例 2(1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルの合成)

4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物 20.0g(0.131mol)を無水エーテル 200ml 中に懸濁させ、4 deg C に保ちながら臭素 21.0g(0.131mol)を2時間かけて滴下した。

得られた固体を濾過し、trans-4,5-ジブromoシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物を 34.0g(0.109mol)得た。

シクロヘキサンから再結晶させた生成物の融点は 137~138 deg C であった。

【0028】

得られたジカルボン酸無水物 34.0g(0.109mol)に無水マレイン酸 21.4g(0.218mol)を加え、窒素雰囲気下、200 deg C で、30 時間加熱し、1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物(以下酸二無水物 8-U と略記する。)を 18.9g(0.0761mol)得た。

精製アセトニトリルから再結晶させた生成物の分解点は 303~304 deg C であった。

IR スペクトルを図 7 に、¹H-NMR スペクトルを図 8 に示す。

【0029】

参考例 3

ステンレス製オートクレーブに参考例 1 で製造した 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチル 34.0g(0.100mol)を仕込み、エタノールを 85ml、5%Pd-C を 0.34g 加え、水素で 24Kg/cm² に昇圧し、室温で 20 時間攪拌した。

反応後触媒をろ別した後、エバポレーターで溶媒を除去し、1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルを無色透明な粘性液体として得た。

収量は 34.3g(0.100mol)、収率はほぼ 100%であった。

IR スペクトルを図 9 に、¹H-NMR スペクトルを図 10 に示す。

【0030】

得られたテトラカルボン酸テトラメチル (34.3g-0.100mol) に 14%水酸化ナトリウム水溶液 170ml、エタノール 340ml を加え 6 時間還流した。

Reference Example 2 (Synthesis of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl)

4 -cyclohexene-1, 2- dicarboxylic acid suspension doing anhydrous thing 20.0 g (0.131 mol) in the anhydride ether 200 ml, while maintaining at 4 deg C, 2 hours applying bromine 21.0g (0.131 mol), itdripped.

solid which it acquires was filtered, trans-4,5-dibromo cyclohexane-1, 2- dicarboxylic acid anhydrous ones wereacquired 34.0 g (0.109 mol).

melting point of product which recrystallization is done was 137 - 138 deg C from cyclohexane.

【0028】

Under nitrogen atmosphere, with 200 deg C, 30 hour it heated to dicarboxylic acid anhydrous thing 34.0 g (0.109 mol) which it acquires including maleic anhydride 21.4g (0.218 mol), 18.9 g (0.0761 mol) acquired 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride (Below acid dianhydride 8-U you briefly describe.).

decomposition temperature of product which recrystallization is done was 303 - 304 deg C from refining acetonitrile.

IR spectrum in Figure 7, <sup> 1H-nmr spectrum is shown in Figure 8.

【0029】

Reference Example 3

You inserted 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl 34.0g (0.100 mol) which in stainless steel autoclave is produced with Reference Example 1, ethanol 0.34 g you added 85 ml, 5% Pd-C, with hydrogen the increased pressure did in 24 Kg/cm², 20 hour agitated with room temperature.

After reacting after filtering catalyst, it removed solvent with evaporator, it acquired 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl as colorless, transparent viscosity liquid.

As for yield 34.3 g (0.100 mol), as for yield almost it was 100%.

IR spectrum in Figure 9, <sup> 1H-nmr spectrum is shown in Figure 10.

【0030】

6 hours reflux it did in tetracarboxylic acid tetramethyl (34.3 g-0.1 00 mol) which it acquires including 14% sodium hydroxide water solution 170 ml, ethanol 340 ml.

反応終了後溶液を減圧濃縮し、酢酸エチルで抽出し、さらに水層を希塩酸で弱酸性にした後、再び酢酸エチルで抽出した。

得られた溶液を無水硫酸マグネシウムで脱水し、エバポレーターで濃縮してビスシクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸 24.9g(0.0870mol)を白色固体として得た。

この固体 24.9g(0.0870mol)に、無水酢酸 250ml、デカリン 150mlを加え、16時間還流し、溶液を減圧濃縮し、得られた白色固体を無水酢酸から再結晶してシス-トランス型の 1rC7-ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2t,3t,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物(以下酸二無水物 A と略記する。)14.1g(0.0564mol)を得た。

加水分解と脱水閉環を通じての収率は 56.2%であった。

【0031】

生成物の融点は 230 deg C であり、その IR スペクトルを図 11 に、¹H-NMR スペクトルを図 12 に示す。

【0032】

参考例 4

参考例 3 と全く同様に水素化して製造した 1rC7-ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチル 34.3g(0.100mol)に 7%塩酸 170mlを加え、1時間ごとに濃塩酸を 14ml ずつ加えながら 9 時間還流した。

反応終了後、減圧濃縮し、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸 27.1g(0.0946mol)を白色固体として得た。

この固体 27.1g(0.0946mol)に、無水酢酸 250ml、デカリン 150mlを加え、16時間還流し、溶液を減圧濃縮し、得られた白色固体を無水酢酸から再結晶してシス-シス型の 1rC7-ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物(以下酸二無水物 B と略記する。)7.1g(0.028mol)を得た。

加水分解と脱水閉環を通じての収率は 28.4%であった。

生成物の昇華点は 389.3 deg C であり、その IR スペクトルを図 13 に、¹H-NMR スペクトルを図 14 に示す。

【0033】

Again vacuum concentration it did solution after reaction termination, extracted with the ethylacetate, furthermore after with dilute hydrochloric acid making weak acidity, it extracted water layer with ethylacetate.

dehydration it did solution which it acquires with anhydrous magnesium sulfate, concentrated with evaporator and it acquired bicyclo [2.2 . 2] octane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid 24.9g (0.0870 mol) as white solid.

In this solid 24.9g (0.0870 mol), 16 hours reflux it did including acetic anhydride 250 ml, decalin 150 ml, vacuum concentration did solution, recrystallization doing white solid which is acquired from acetic anhydride, 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3t,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride of cis-trans type (Below acid dianhydride A you briefly describe.) it acquired 14.1 g (0.0564 mol).

yield via hydrolysis and water-eliminating ring closing was 56.2%.

【0031】

With 230 deg C, IR spectrum in Figure 11, ¹H-nmr spectrum it shows melting point of product in Figure 12.

【0032】

Reference Example 4

hydrogenation doing completely, in same way as Reference Example 3 while adding 14 ml at a time concentrated hydrochloric acid to 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl 34.3g (0.100 mol) which it produces in every hour including 7% hydrochloric acid 170 ml, 9 hours reflux it did.

After reaction termination, vacuum concentration it did, it acquired bicyclo [2.2 . 2] octane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid 27.1g (0.0946 mol) as white solid.

In this solid 27.1g (0.0946 mol), 16 hours reflux it did including acetic anhydride 250 ml, decalin 150 ml, vacuum concentration did solution, recrystallization doing white solid which is acquired from acetic anhydride, 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride of cis-cis form (Below acid dianhydride B you briefly describe.) it acquired 7.1 g (0.028 mol).

yield via hydrolysis and water-eliminating ring closing was 28.4%.

With 389.3 deg C, IR spectrum in Figure 13, ¹H-nmr spectrum it shows sublimation point of product in Figure 14.

【0033】

実施例 1

三つ口フラスコに 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下 DDE と略記する。)0.4g(2mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 2ml およびピリジン 0.6ml を仕込み、参考例 3 で得られた酸二無水物 A2mmol を加え、室温で(2 日間)攪拌してポリアミック酸を合成した。

【0034】

ついでこのポリアミック酸溶液を 200 deg C で 2 時間攪拌し、無色透明のポリイミドを合成した。

このポリイミド溶液をガラス板上にキャストし、減圧下約 80 deg C で 2 時間乾燥させてフィルム状のポリイミドとした。

【0035】

得られたポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピリジン、ジメチルスルホキシドおよび m-クレゾールに可溶であった。

【0036】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度(N-メチル-2-ピロリドン、濃度 0.5g/dl、30 deg C)、ポリイミドの熱重量減少温度(TGA 法に準拠し、窒素雰囲気下、昇温速度 10 deg C/分)(以下同様)を表 1 に示す。

【0037】

実施例 2

実施例 1 において、酸二無水物 A に代えて、参考例 4 で得られた酸二無水物 B を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミック酸を合成した。

【0038】

得られたポリアミック酸溶液をガラス板上にキャストし、減圧下約 80 deg C で 2 時間乾燥させた後、220 deg C で 2 時間加熱して、フィルム状の無色透明のポリイミドとした。

【0039】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示し、ポリイミドの IR スペクトルを図 15 に示す。

【0040】

比較例 1

Working Example 1

4,4'-diamino diphenylether (Below DDE you briefly describe.) 0.4 g (2 mmol), you inserted N- methyl -2- pyrrolidone 2 ml and pyridine 0.6 ml in three-neck flask, (2 day) agitating with room temperature including acid dianhydride A2 mmol which is acquired with Reference Example 3, you synthesized polyamic acid.

【0034】

Next, this polyamic acid solution 2 hours was agitated with 200 deg C, polyimide of the colorless and transparent was synthesized.

cast it did this polyimide solution on glass sheet, 2 hours dried with approximately 80 deg C under vacuum and made polyimide of the film.

【0035】

polyimide which it acquires was soluble in N- methyl -2- pyrrolidone、N, N- dimethylacetamide、N, N- dimethylformamide、1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone、pyridine、dimethyl sulfoxide and m-cresol.

【0036】

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires (N- methyl -2- pyrrolidone、concentration 0.5 g/dl、30 deg C), thermogravimetric loss temperature (To conform to TGA, under nitrogen atmosphere, heating rate 10 deg C per minute) (Below similarity) of polyimide is shown in Table 1.

【0037】

Working Example 2

In Working Example 1, replacing to acid dianhydride A, other than using acid dianhydride B which it acquires with Reference Example 4, it synthesized polyamic acid to similar to the Working Example 1.

【0038】

cast it did polyamic acid solution which it acquires on glass sheet, with approximately 80 deg C under vacuum 2 hours drying later, 2 hours heated with 220 deg C, made polyimide of colorless and transparent of film.

【0039】

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1, IR spectrum of the polyimide is shown in Figure 15.

【0040】

Comparative Example 1

参考例 2 において中間体として得られた酸二無水物 8-U を用いて実施例 2 と同様にポリアミック酸およびポリイミドを合成した。

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示す。

【0041】

実施例 3

実施例 1 において、DDE に代えて、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0042】

得られたポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピリジン、ジメチルスルホキシドおよび m-クレゾールに可溶であった。

【0043】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示し、ポリイミドの IR スペクトルを図 16 に示す。

【0044】

実施例 4

実施例 1 において、DDE に代えて、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下 BAPP と略記する。)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0045】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示し、ポリイミドの IR スペクトルを図 17 に示す。

【0046】

実施例 5

実施例 2 において DDE を BAPP に代えた以外は、実施例 2 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0047】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示す。

In Reference Example 2 polyamic acid and polyimide were synthesized in same way as Working Example 2 as intermediate making use of acid dianhydride 8-U which it acquires.

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1.

[0041]

Working Example 3

In Working Example 1, replacing to DDE, 4, other than using 4'-diamino diphenylmethane, it designated as polyimide of colorless and transparent to similar to the Working Example 1.

[0042]

polyimide which it acquires was soluble in N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, pyridine, dimethyl sulfoxide and m-cresol.

[0043]

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1, IR spectrum of the polyimide is shown in Figure 16.

[0044]

Working Example 4

In Working Example 1, replacing to DDE, 2 and 2-bis other than using [4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane (Below BAPP you briefly describe.), it made polyimide of colorless and transparent to similar to the Working Example 1.

[0045]

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1, IR spectrum of the polyimide is shown in Figure 17.

[0046]

Working Example 5

Other than replacing DDE to BAPP in Working Example 2, it made the polyimide of colorless and transparent to similar to Working Example 2.

[0047]

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1.

【0048】

実施例 6

実施例 1 において DDE に代えて、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0049】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示す。

【0050】

実施例 7

実施例 2 において、DDE に代えて、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0051】

得られたポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピリジン、ジメチルスルホキシドおよび m-クレゾールに可溶であった。

【0052】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示す。

【0053】

実施例 8

実施例 1 において、DDE に代えて、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下 BAB と略記する。)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして無色透明のポリイミドとした。

【0054】

得られたポリアミック酸の相対固有粘度およびポリイミドの熱重量減少温度を表 1 に示す。

【0055】

【表 1】

shown in Table 1.

【0048】

Working Example 6

Replacing to DDE in Working Example 1, 4, other than using 4'-diamino diphenylsulfone, it designated as polyimide of colorless and transparent to similar to the Working Example 1.

【0049】

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1.

【0050】

Working Example 7

In Working Example 2, replacing to DDE, 2 and 2-bis other than using[4 - (4 -aminophenoxy) phenyl] sulfone, it made polyimide of colorless and transparent to similar to Working Example 2.

【0051】

polyimide which it acquires was soluble in N- methyl -2- pyrrolidone, N, N- dimethylacetamide, 1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone, pyridine, dimethyl sulfoxide and m-cresol.

【0052】

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1.

【0053】

Working Example 8

In Working Example 1, replacing to DDE, 1 and 3 -bis other than using(3 -aminophenoxy) benzene (Below BA B you briefly describe.), it made polyimide of colorless and transparent to similar to the Working Example 1.

【0054】

Relative inherent viscosity of polyamic acid which it acquires and thermogravimetric loss temperature of polyimide are shown in Table 1.

【0055】

【Table 1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	文献値 ¹	実施例3	文献値 ²	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
酸二無水物 ³	A	B	8-U	C	A	C	A	B	A	B	A
ジアミン ⁴	DDE	DDE	DDE	DDE	DDM	DDM	BAPP	BAPP	DDS	BAPS	BAB
相対固有粘度 η_{inh} (dL/g)	0.48	0.06	0.35	0.66 ⁵	0.18	0.56 ⁶	0.07	0.16	0.05	0.03	0.18
5%重量減少温度 (°C)	483.3	444.4	424.0	—	477.9	—	392.0	392.0	429.5	426.9	428.2
10%重量減少温度 (°C)	494.0	486.0	432.0	390	492.6	390	429.6	420.2	430.2	456.4	456.4

¹ ²文献: Vysokomol Soedin., Ser. B 1981, 23, 835-839

³A: 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二酸
 B: 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二酸
 C: ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二酸
 8-U: 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二酸

⁴DDE: 4,4'-ジ(7-ノノニル)エーテル
 DDM: 4,4'-ジ(7-ノノニル)メタン
 BAPP: 2,2-ビス[4-(4-7-ノノニル)フェニル]プロパン
 DDS: 4,4'-ジ(7-ノノニル)ジメチル
 BAPS: 2,2-ビス[4-(4-7-ノノニル)フェニル]ペンタン
 BAB: 1,3-ビス(3-7-ノノニル)ベンゼン

⁵ ⁶: N-メチル-2-ピロリドン 中、20°C

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、繰返し単位の立体構造が統一され、耐熱性が著しく向上されたポリイミドを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

参考例 1 で得た 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸の IR スペクトルである。

【図2】

上記化合物の ¹H-NMR スペクトルである。

【図3】

参考例 1 で得た 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸ジメチルの IR スペクトルである。

【図4】

上記化合物の ¹H-NMR スペクトルである。

【図5】

参考例 1 で得た 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルの IR

【0056】

【Effects of the Invention】

According to this invention, three-dimensional structure of repeat unit is standardized, the polyimide where heat resistance improves considerably can be acquired.

【Brief Explanation of the Drawing(s)】

【Figure 1】

3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2- dicarboxylic acid where it acquires with Reference Example 1 it is a IR spectrum.

【Figure 2】

Above-mentioned compound <sup> 1H-nmr spectrum is.

【Figure 3】

3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2- dicarboxylic acid dimethyl where it acquires with Reference Example 1 it is a IR spectrum.

【Figure 4】

Above-mentioned compound <sup> 1H-nmr spectrum is.

【Figure 5】

It is a IR spectrum of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl which

スペクトルである。

【図6】

上記化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図7】

参考例 2 で得た 1rC7-ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物の IR スペクトルである。

【図8】

上記化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図9】

参考例 3 で得た 1rC7-ビスクロ[2.2.2]オクタン-2t,3c,5c,6c-テトラカルボン酸テトラメチルの IR スペクトルである。

【図10】

上記化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図11】

参考例 3 で得た 1rC7-ビスクロ[2.2.2]オクタン-2t,3t,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物の IR スペクトルである。

【図12】

上記化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図13】

参考例 4 で得た 1rC7-ビスクロ[2.2.2]オクタン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸-2,3:5,6-二無水物の IR スペクトルである。

【図14】

上記化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図15】

実施例 2 で得たポリイミドの IR スペクトルである。

【図16】

実施例 3 で得たポリイミドの IR スペクトルである。

【図17】

実施例 4 で得たポリイミドの IR スペクトルである。

【化12】

is acquired with Reference Example 1.

[Figure 6]

Above-mentioned compound ^1H -nmr spectrum is.

[Figure 7]

It is a IR spectrum of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride which is acquired with Reference Example 2.

[Figure 8]

Above-mentioned compound ^1H -nmr spectrum is.

[Figure 9]

It is a IR spectrum of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid tetramethyl which is acquired with Reference Example 3.

[Figure 10]

Above-mentioned compound ^1H -nmr spectrum is.

[Figure 11]

It is a IR spectrum of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2t,3t,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride which is acquired with Reference Example 3.

[Figure 12]

Above-mentioned compound ^1H -nmr spectrum is.

[Figure 13]

It is a IR spectrum of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid-2,3:5,6-dianhydride which is acquired with Reference Example 4.

[Figure 14]

Above-mentioned compound ^1H -nmr spectrum is.

[Figure 15]

It is a IR spectrum of polyimide which is acquired with Working Example 2.

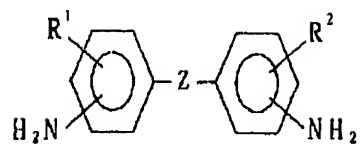
[Figure 16]

It is a IR spectrum of polyimide which is acquired with Working Example 3.

[Figure 17]

It is a IR spectrum of polyimide which is acquired with Working Example 4.

{Chemical Formula 1 2 }

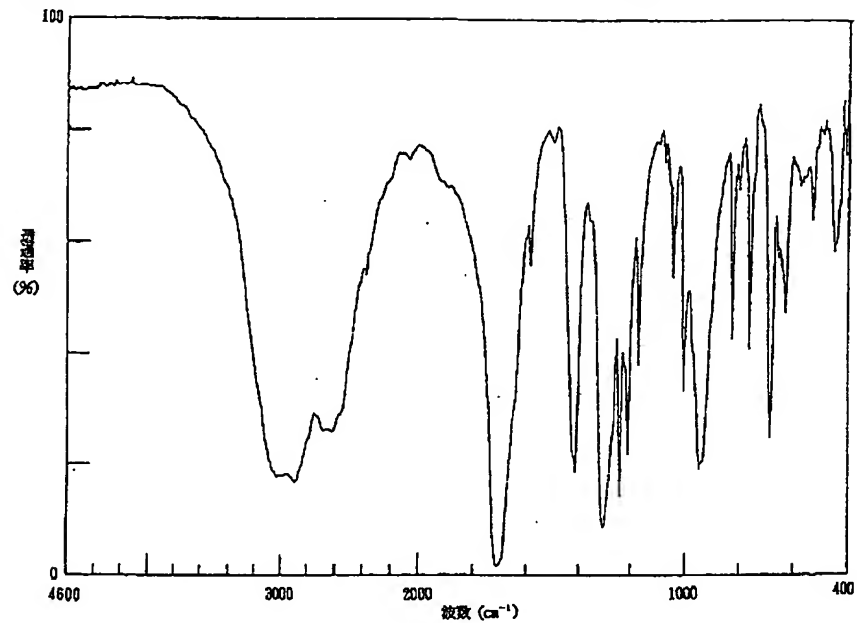


[12]

Drawings

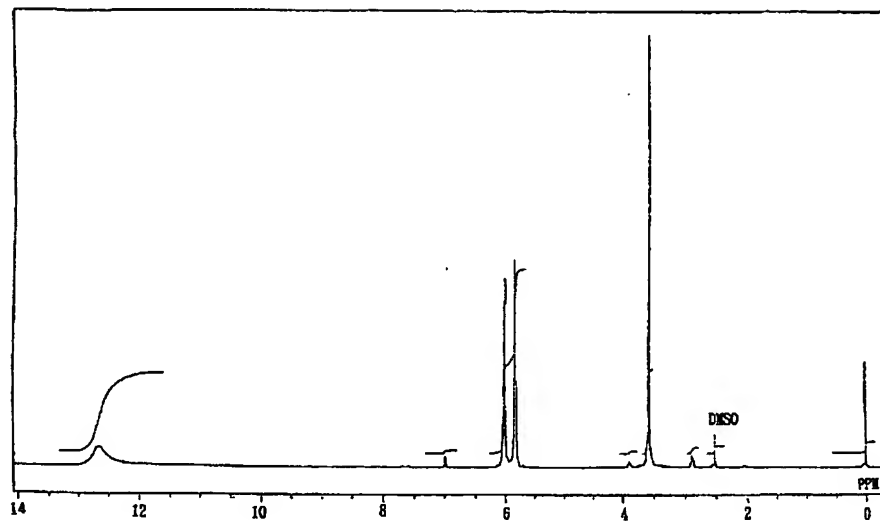
【図1】

[Figure 1]



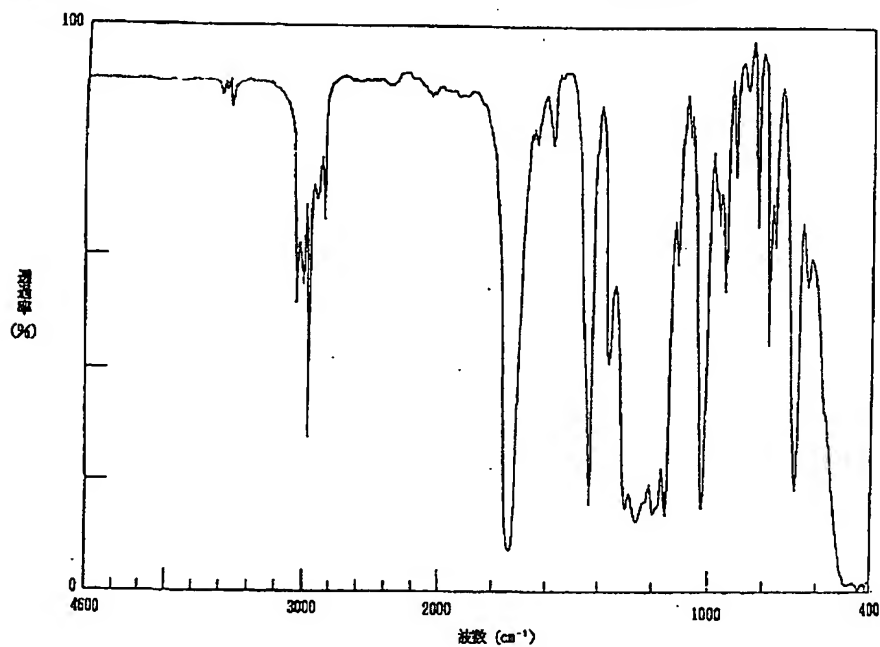
【図2】

[Figure 2]



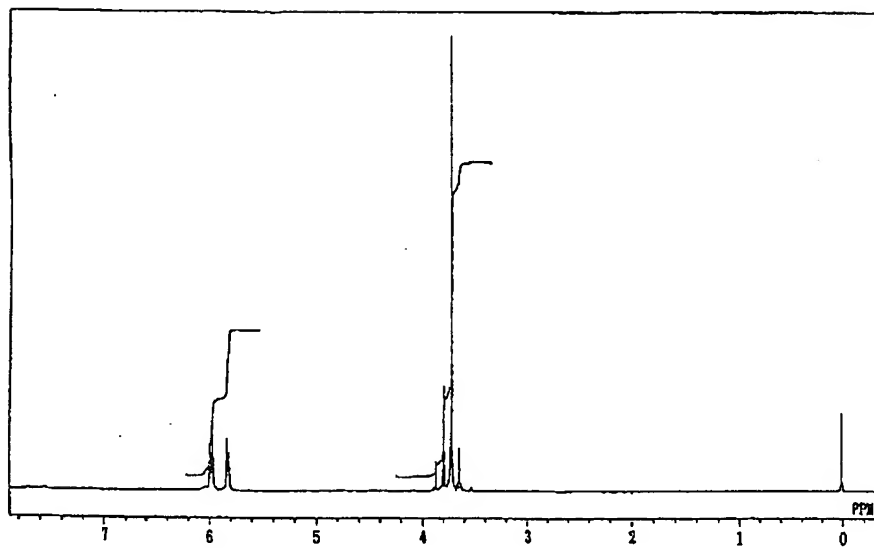
【図3】

[Figure 3]



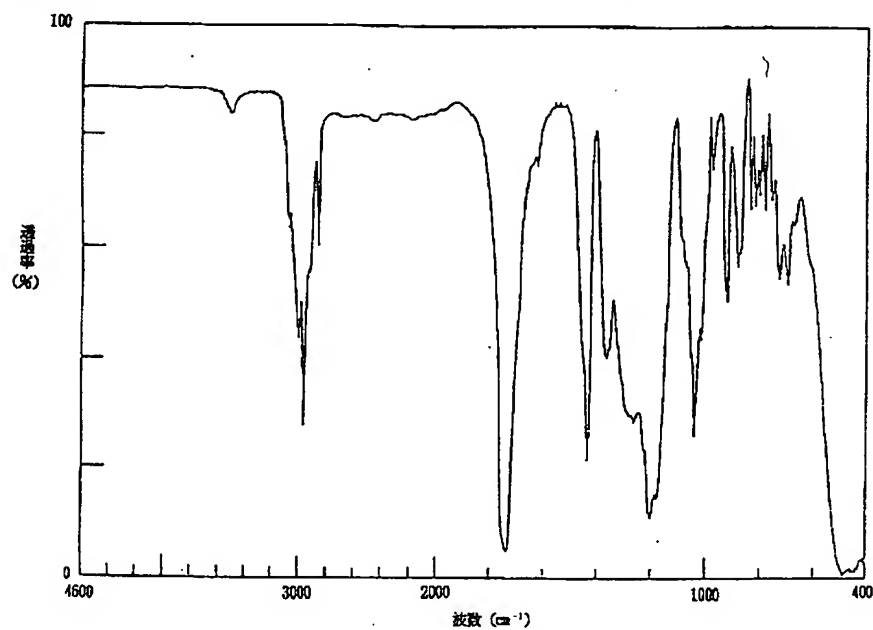
【図4】

[Figure 4]



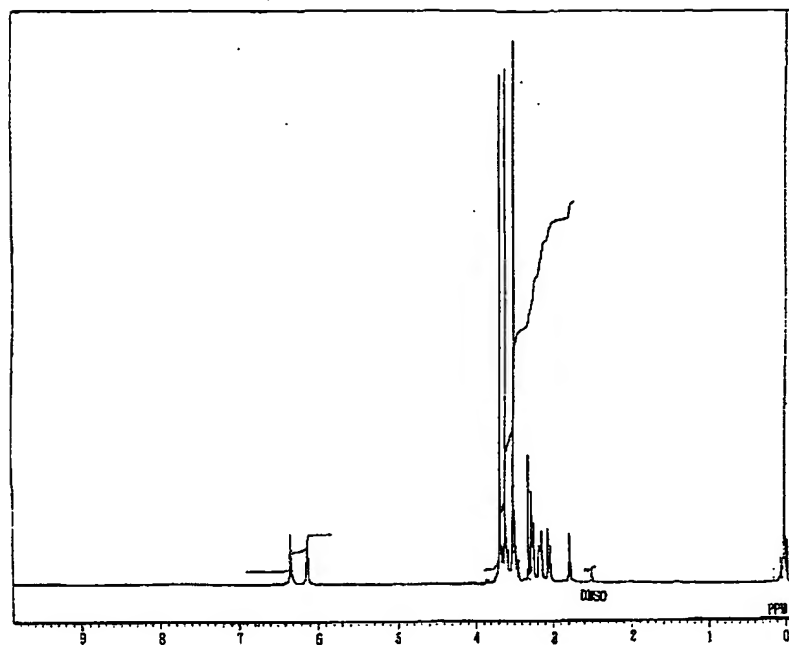
【図5】

[Figure 5]



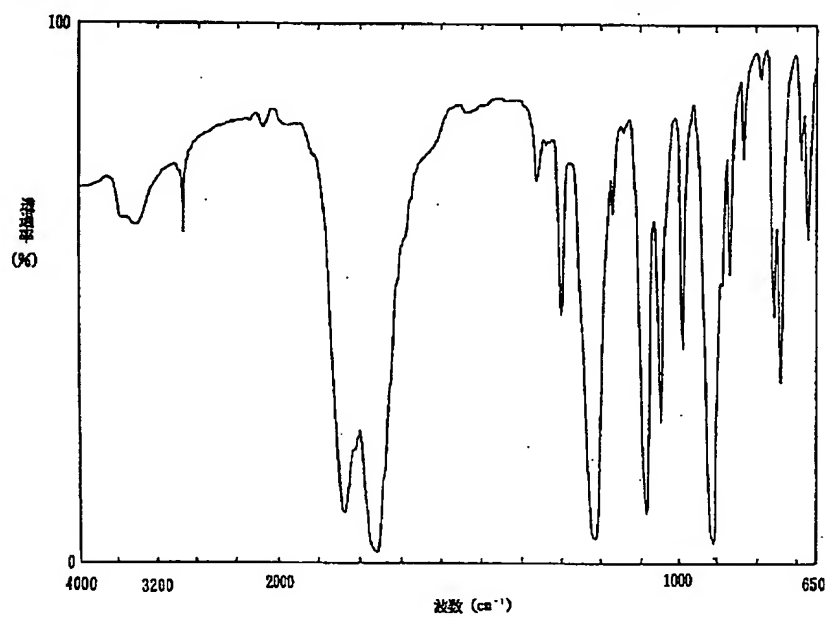
【図6】

[Figure 6]



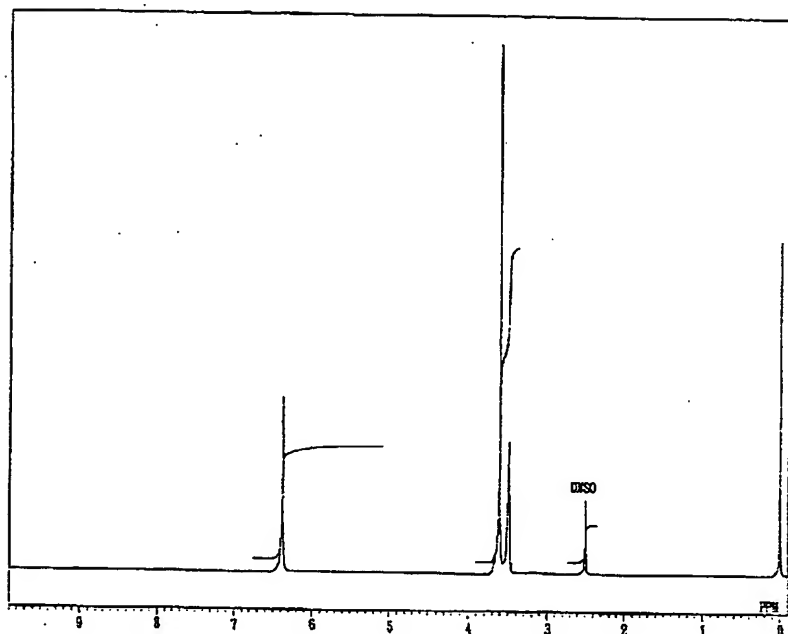
【図7】

[Figure 7]



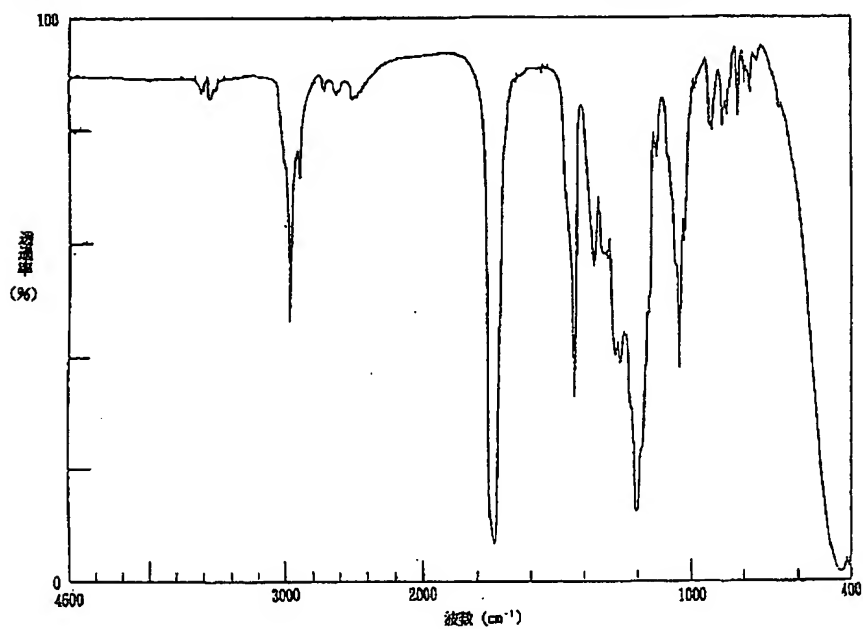
【図8】

[Figure 8]



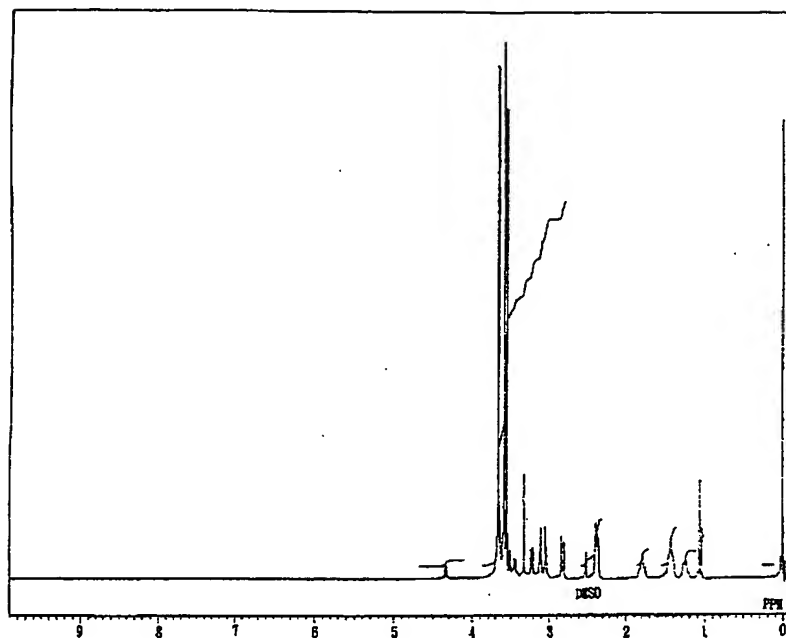
【図9】

[Figure 9]



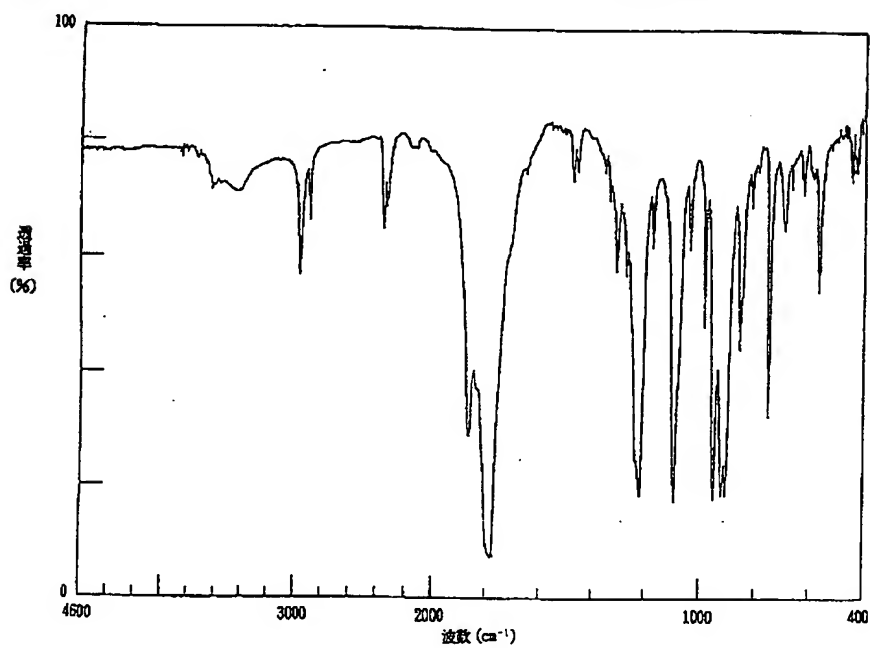
【図10】

[Figure 10]



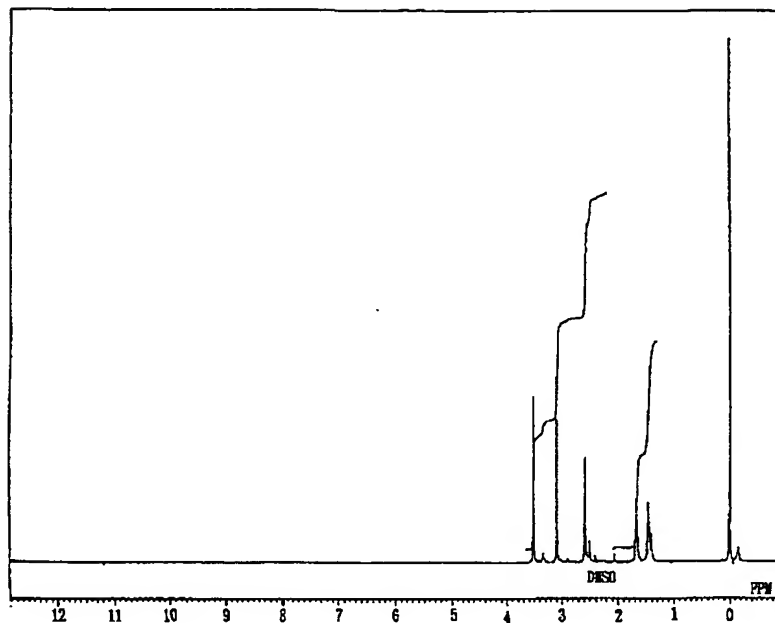
【図11】

[Figure 11]



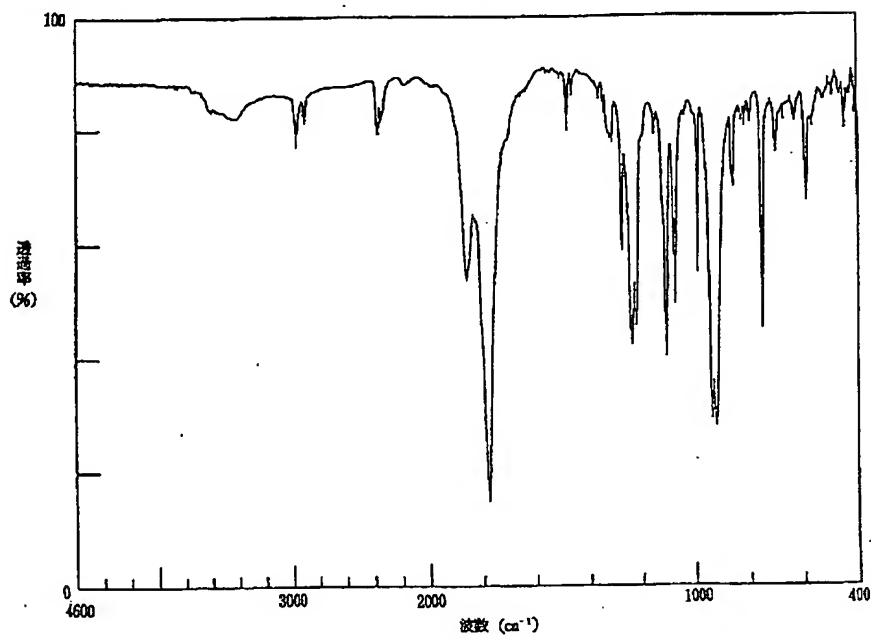
【図12】

[Figure 12]



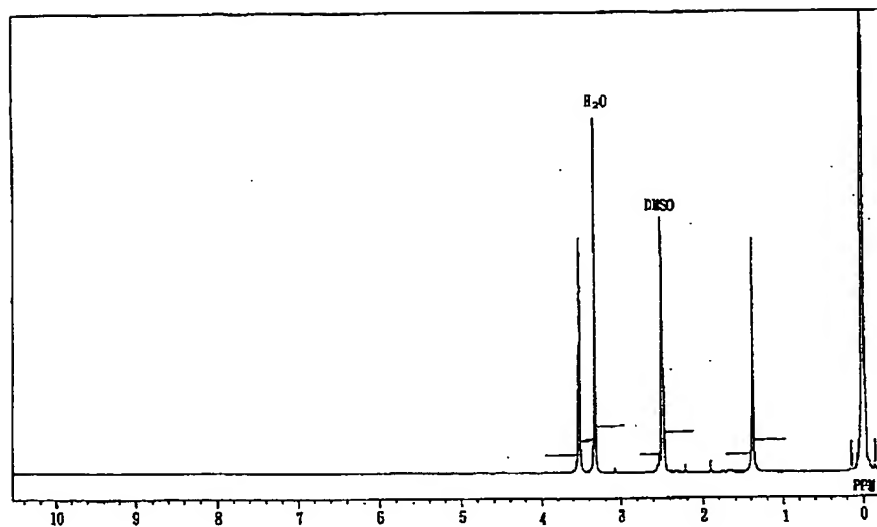
【図13】

[Figure 13]



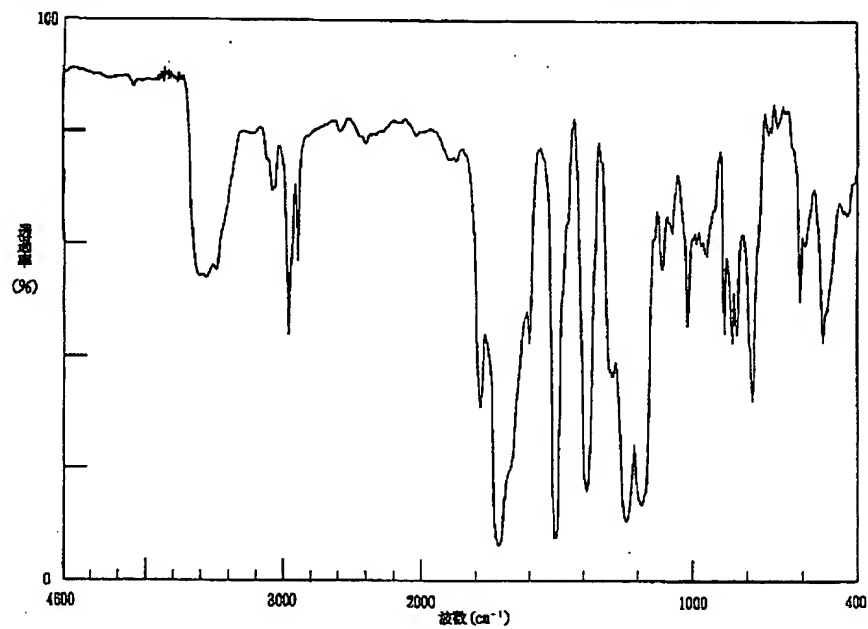
【図14】

[Figure 14]



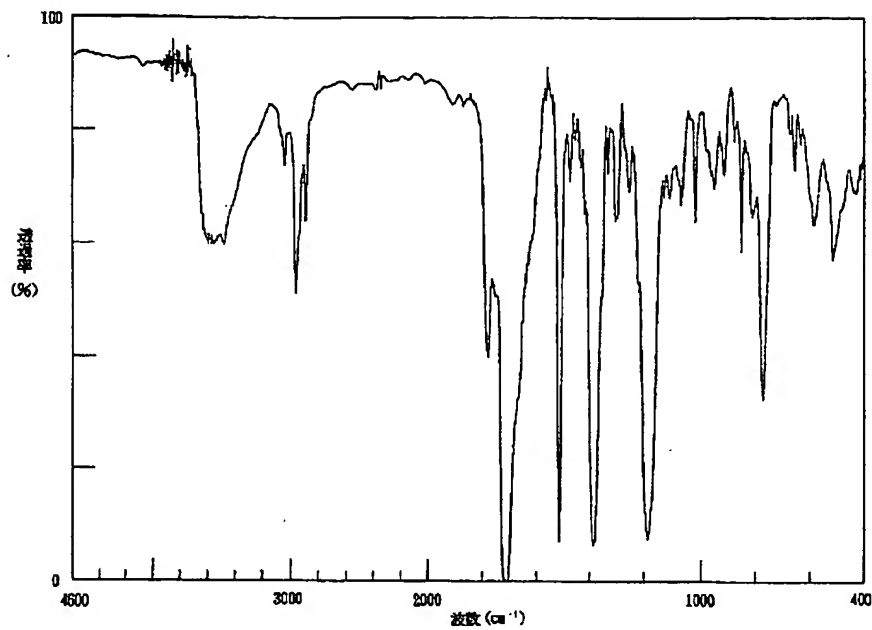
【図15】

[Figure 15]



【図16】

[Figure 16]



【図17】

[Figure 17]

